

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-053734

(43)Date of publication of application : 19.02.2002

(51)Int.Cl.

C08L 63/00

C08G 59/62

C08K 3/02

C08K 3/26

C08K 7/00

H01L 23/29

H01L 23/31

(21)Application number : 2000-240289

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 08.08.2000

(72)Inventor : IKEMURA KAZUHIRO
NISHIOKA TSUTOMU
HATA MASAHIRO

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR SEALING SEMICONDUCTOR, AND SEMICONDUCTOR DEVICE MADE BY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin composition for sealing a semiconductor, which is excellent in flame retardancy, flowability and moisture resistance.

SOLUTION: The epoxy resin composition contains (A) an epoxy resin, (B) a phenol resin, (C) a polyhedral metal hydroxide represented by the formula: $M1-QXQ(OH)_2$ (wherein M stands for at least one metal atom selected from the group consisting of Mg, Ca, Sn and Ti atoms; Q stands for at least one metal atom selected from the group consisting of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn atoms; and X is a positive number of 0.01 to 0.5), (D) an ion acceptor, and (E) a flame retardant based on red phosphorus.

特許庁長官 官庁
 特許(1) 特許 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁
 特許(1) 特許 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁
 特許(1) 特許 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁
 特許(1) 特許 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁 官庁

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.07.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-53734
(P2002-53734A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C 4 J 0 0 2
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 J 0 3 6
C 0 8 K 3/02		C 0 8 K 3/02	4 M 1 0 9
	3/26	3/26	
	7/00	7/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-240289 (P2000-240289)

(22) 出願日 平成12年8月8日 (2000.8.8)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 池村 和弘

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 西岡 務

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74) 代理人 100079382

弁理士 西藤 征彦

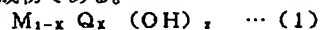
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体封止用エポキシ樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 難燃性はもちろん、流動性および耐湿性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記の (A) ~ (E) 成分を含有する半導体封止用エポキシ樹脂組成物である。



〔上記式 (1) において、MはMg, Ca, SnおよびTiからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属原子であり、QはMn, Fe, Co, Ni, CuおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属原子である。また、Xは0.01~0.5の正の数である。〕

* (A) エポキシ樹脂。

(B) フェノール樹脂。

(C) 下記の一般式 (1) で表される多面体形状の金属水酸化物。

【化1】

(D) イオン捕捉剤。

(E) 赤燐系難燃剤。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の (A) ~ (E) 成分を含有することとを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

(A) エポキシ樹脂。



〔上記式 (1) において、M は Mg, Ca, Sn および Ti からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属原子であり、Q は Mn, Fe, Co, Ni, Cu および Zn からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属原子である。また、X は 0.01 ~ 0.5 の正の数である。〕

(D) イオン捕捉剤。

(E) 赤燐系難燃剤。

【請求項 2】 上記 (D) 成分であるイオン捕捉剤の含有量が、エポキシ樹脂組成物全体の 0.1 ~ 10 重量% である請求項 1 記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 上記 (D) 成分であるイオン捕捉剤が、ハイドロタルサイト類化合物である請求項 1 または 2 記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐湿性および難燃性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 トランジスタ、IC、LSI 等の半導体素子は、従来からエポキシ樹脂組成物を用いて封止され電子部品化されている。この電子部品は、難燃性の規格である UL94 V-0 に適合することが必要不可欠であり、これまでは、その難燃作用を付与するため、臭素化エポキシ樹脂や酸化アンチモン等のアンチモン化合物を添加する方法が採られてきた。

【0003】 ところが、最近、環境保全の観点から、ハロゲン系難燃剤、酸化アンチモンを使用せずに難燃性を付与した難燃性エポキシ樹脂組成物が要求されている。

【0004】



〔上記式 (1) において、M は Mg, Ca, Sn および Ti からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属原子であり、Q は Mn, Fe, Co, Ni, Cu および Zn からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属原子である。また、X は 0.01 ~ 0.5 の正の数である。〕

(D) イオン捕捉剤。

* (B) フェノール樹脂。

(C) 下記の一般式 (1) で表される多面体形状の金属水酸化物。

【化 1】

※【発明が解決しようとする課題】 この要求に対して、例えば、添加部数が比較的少ない範囲において難燃性を付与することのできるものとして、赤燐化合物を難燃性付与剤として用いられることが多い。その理由として、一般にその他の難燃性付与剤として用いられる水酸化化合物やホウ素系化合物等は、その難燃性を付与するための添加部数が上記赤燐系化合物に比べて多くを必要とする。その結果、封止材料であるエポキシ樹脂組成物の流動性の低下や不純物が多くなり耐湿信頼性の低下を招き、実用化が困難となっているのが実状である。しかしながら、上記赤燐系化合物は、上記のように添加部数が他のものに比べて比較的少なくすむが、それでも不純物の析出による耐湿信頼性の低下がみられ問題を有している。

【0005】 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、良好な流動性ととともに耐湿性および難燃性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物およびそれを用いて得られる信頼性の高い半導体装置の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、本発明は、下記の (A) ~ (E) 成分を含有する半導体封止用エポキシ樹脂組成物を第 1 の要旨とする。

【0007】 (A) エポキシ樹脂。

(B) フェノール樹脂。

(C) 下記の一般式 (1) で表される多面体形状の金属水酸化物。

【化 2】

50 (E) 赤燐系難燃剤。

【0008】また、上記半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置を第2の要旨とする。

【0009】なお、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物における(C)成分の、多面体形状の金属水酸化物とは、図2に示すような、六角板形状を有するもの、あるいは、鱗片状等のように、いわゆる厚みの薄い平板形状の結晶形状を有するものではなく、縦、横とともに厚み方向(c軸方向)への結晶成長が大きい、例えば、板状結晶のものが厚み方向(c軸方向)に結晶成長してより立体的かつ球状に近似させた粒状の結晶形状、例えば、略12面体、略8面体、略4面体等の形状を有する金属水酸化物をいい、通常、これらの混合物である。もちろん、上記多面体形状は、結晶の成長のしかた以外にも、粉砕や摩砕等によっても多面体の形は変化し、より立体的かつ球状に近似させることが可能となる。この多面体形状の金属水酸化物の結晶形状を表す走査型電子顕微鏡写真(倍率50000倍)の一例を図1に示す。このように、本発明では、上記多面体形状の金属水酸化物を用いることにより、従来のような六角板形状を有するもの、あるいは、鱗片状等のように、平板形状の結晶形状を有するものに比べ、樹脂組成物の流動性の低下を抑制することができる。

【0010】本発明の金属水酸化物の形状について、略8面体形状のものを例にしてさらに詳細に説明する。すなわち、本発明の金属水酸化物の一例である8面体形状のものは、平行な上下2面の基底面と外周6面の角錐面とからなり、上記角錐面が上向き傾斜面と下向き傾斜面とが交互に配設された8面体形状を呈している。

【0011】より詳しく説明すると、従来の厚みの薄い平板形状の結晶形状を有するものは、例えば、結晶構造としては六方晶系であり、図3に示すように、ミラー・ブラベー指数において(00・1)面で表される上下2面の基底面10と、{10・0}の型面に属する6面の角筒面11で外周が囲まれた六角柱状である。そして、(001)方向(c軸方向)への結晶成長が少ないため、薄い六角柱状を呈している。

【0012】これに対し、本発明の金属水酸化物は、図4に示すように、結晶成長時の晶癖制御により、(00・1)面で表される上下2面の基底面12と、{10・1}の型面に属する6面の角錐面13で外周が囲まれている。そして、上記角錐面13は、(10・1)面等の上向き傾斜面13aと、(10・-1)面等の下向き傾斜面13bとが交互に配設された特殊な晶癖を有する8面体形状を呈している。また、c軸方向への結晶成長も従来のものに比べて大きい。図4に示すものは、板状に近い形状であるが、さらにc軸方向への結晶成長が進み、晶癖が顕著に現れて等方的になったものを図5に示す。このように、本発明の金属水酸化物は、正8面体に近い形状のものも含むのである。すなわち、基底面の長

軸径と基底面間の厚みとの比率(長軸径/厚み)は、1~9が好適である。この長軸径と厚みとの比率の上限値としてより好適なのは、7である。なお、上記ミラー・ブラベー指数において、「1バー」は、「-1」と表示した。

【0013】このように、本発明の金属水酸化物が、外周を囲む6つの面が、{10・1}に属する角錐面であることは、つぎのことからわかる。すなわち、本発明の金属水酸化物の結晶を、c軸方向から走査型電子顕微鏡で観察すると、この結晶は、c軸を回転軸とする3回回転対称を呈している。また、粉末X線回折による格子定数の測定値を用いた(10・1)面と{10・1}の型面との面間角度の計算値が、走査型電子顕微鏡観察における面間角度の測定値とほぼ一致する。

【0014】さらに、本発明の金属水酸化物は、粉末X線回折における(110)面のピークの半価幅 B_{110} と、(001)面のピークの半価幅 B_{001} との比(B_{110}/B_{001})が、1.4以上である。このことから、c軸方向への結晶性が良いことと、厚みが成長していることが確認できる。すなわち、従来の水酸化マグネシウム等の結晶では、c軸方向への結晶が成長しておらず、(001)面のピークがブロードで半価幅 B_{001} も大きくなる。したがって、(B_{110}/B_{001})の値は、小さくなる。これに対し、本発明の金属水酸化物では、c軸方向の結晶性が良いために、(001)面のピークが鋭く、細くなり、半価幅 B_{001} も小さくなる。したがって(B_{110}/B_{001})の値が大きくなるのである。

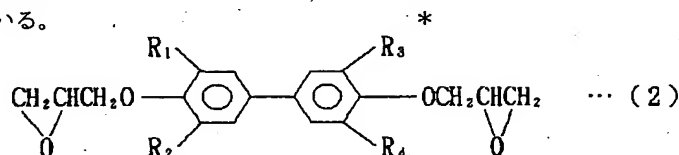
【0015】すなわち、本発明者らは、良好な流動性ととともに、比較的少量の難燃剤の使用でも優れた難燃性を付与することができ、しかも不純物に起因した耐湿信頼性の低下および流動性の低下を効果的に抑制することのできる封止材料を得るために一連の研究を重ねた。その結果、難燃剤として上記多面体形状を有する金属水酸化物[(C)成分]および上記赤燐系難燃剤[(E)成分]を併用するとともに、イオン捕捉剤[(D)成分]を用いると、上記多面体形状を有する金属水酸化物[(C)成分]の添加量を少なくすることが可能となり優れた流動性が得られることを突き止めた。しかも封止材料中の不純物となるものが上記イオン捕捉剤[(D)成分]により捕捉され、上記不純物に起因した耐湿性低下の発生を抑制し高い信頼性を有する半導体装置を得ることのできる封止材料が得られることを見出し本発明に到達した。

【0016】また、上記イオン捕捉剤[(D)成分]の含有量を、特定の割合に設定すると、イオン物質の捕捉が効果的に行われて優れた耐湿性が得られ、また成形時のパッケージに汚れ等も生じ難く好ましい。

【0017】さらに、上記イオン捕捉剤[(D)成分]としてハイドロタルサイト類化合物を用いると、不純物のなかでも陰イオンを選択的かつ効果的に捕捉し、しか

【0018】

【００１９】本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂（Ａ成分）と、フェノール樹脂（Ｂ成分）と、特定の多面体形状の金属水酸化物（Ｃ成分）と、イオン捕捉剤（Ｄ成分）と、赤燐系難燃剤（Ｅ成分）を用いて得られるものであり、通常、粉末状あるいはこれを打錠したタブレット状になっている。または、樹脂組成物を熔融混練した後、略円柱状等の顆粒体に成形した顆粒状、さらにシート状に成形したシート状の封止材料となっている。



〔上記式(2)において、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子または炭素数1~5のアルキル基であって、相互に同じであっても異なってもよい。〕

【0023】上記一般式(2)中のR₁～R₄で表される、-H(水素)または炭素数1～5のアルキル基のうち、上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の直鎖状または分岐状の低級アルキル基があげられ、特にメチル基が好ましく、上記R₁～R₄は互いに同一であつ※

【0021】そして、上記エポキシ樹脂のなかでも、ビフェニル型エポキシ樹脂を用いることが好ましく、例えば、下記的一般式(2)で表されるビフェニル型エポキシ樹脂が用いられる。

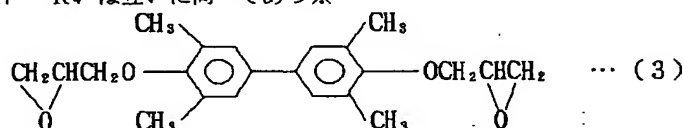
【 0 0 2 2 】

【化.3】

※でも異なっているもよい。なかでも、低吸湿性および反応性という観点から、上記R₁～R₄が全てメチル基である下記の式(3)で表される構造のビフェニル型エポキシ樹脂を用いることが特に好適である。

【0024】

【化4】

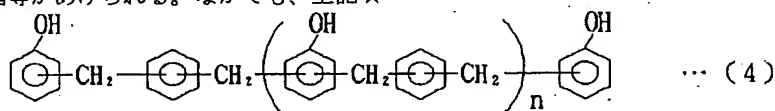


【0025】上記エポキシ樹脂（Ａ成分）とともに用いられるフェノール樹脂（Ｂ成分）は、上記エポキシ樹脂の硬化剤として作用するものであって、特に限定するものではなく従来公知のものが用いられる。例えば、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールＡ型ノボラック、ナフトールノボラックおよびフェノールアラルキル樹脂等があげられる。なかでも、上記★

★エポキシ樹脂（A成分）としてビフェニル型エポキシ樹脂を用いる場合には、フェノール樹脂として下記的一般式（4）で表されるフェノールアラルキル樹脂を用いることが好ましい。

【0026】

【化5】



〔上記式(4)において、 n は0～40である。〕

【0027】そして、上記エポキシ樹脂（A成分）と上記フェノール樹脂（B成分）の配合割合は、上記エポキシ樹脂中のエポキシ基1当量当たり、フェノール樹脂中の水酸基が0.7～1.3当量となるように設定することが好ましく、なかでも0.9～1.1当量となるよう

設定することが特に好ましい。

【0028】そして、上記A～B成分とともに用いられる特定の多面体形状の金属水酸化物（C成分）は、下記的一般式（1）で表され、かつ結晶形状が多面体形状を有するものである。

【0029】



【化6】

〔上記式(1)において、MはMg、Ca、SnおよびTiからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属原子であり、QはMn、Fe、Co、Ni、CuおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属原子である。また、Xは0.01~0.5の正の数である。〕

【0030】上記一般式(1)で表される金属水酸化物に関して、式(1)中の金属原子を示すMとしては、Mg、Ca、Sn、Tiからなる群から選ばれた少なくとも一種があげられる。

【0031】また、上記一般式(1)で表される金属水酸化物中のもう一つの金属原子を示すQとしては、Mn、Fe、Co、Ni、CuおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一種があげられる。

【0032】このような結晶形状が多面体形状を有する金属水酸化物は、例えば、金属水酸化物の製造工程における各種条件等を制御することにより、縦、横とともに厚み方向(c軸方向)への結晶成長が大きい、所望の多面体形状、例えば、略12面体、略8面体、略4面体等の形状を有する金属水酸化物を得ることができる。

【0033】本発明に用いられる多面体形状の金属水酸化物は、その一例として結晶外形が略8面体の多面体構造を示し、アスペクト比が1~8程度、好ましくは1~7、特に好ましくは1~4に調整されたもので、例えば、式(1)中の、M=Mg、Q=Znの場合について述べると、つぎのようにして作製することができる。すなわち、まず、水酸化マグネシウム水溶液に硝酸亜鉛化合物を添加し、原料となる部分金属水酸化物を作製する。ついで、この原料を、800~1500℃の範囲で、より好ましくは1000~1300℃の範囲で焼成することにより、複合化金属水酸化物を作製する。この複合化金属水酸化物は、m(MgO)・n(ZnO)の組成で示されるが、さらにカルボン酸、カルボン酸の金属塩、無機酸および無機酸の金属塩からなる群から選ばれた少なくとも一種を上記複合化金属水酸化物に対して酢酸が約0.1~6mol%共存する水媒体中の系で強撹拌しながら40℃以上の温度で水和反応させることにより、 $M_{1-x}Zn_x(OH)_2$ (Xは0.01~0.5の正の数)で示される、本発明の多面体形状を有する金属水酸化物を作製することができる。

【0034】上記製法において、原料としては、上述した方法で得られる部分金属水酸化物だけでなく、例えば、共沈法によって得られる金属水酸化物、水酸化マグネシウムとZnの混合物、酸化マグネシウムとZn化合物の混合物、炭酸マグネシウムとZn炭酸塩との混合物等も用いることができる。また、水和反応時の撹拌は、均一性や分散性の向上、カルボン酸、カルボン酸の金属

塩、無機酸および無機酸の金属塩からなる群から選ばれた少なくとも一種との接触効率向上等のため、強撹拌が好ましく、さらに強力な高剪断撹拌であればなお好ましい。このような撹拌は、例えば、回転羽根式の撹拌機において、回転羽根の周速を5m/s以上として行うのが好ましい。

【0035】上記カルボン酸としては、特に限定されるものではないが、好ましくはモノカルボン酸、オキシカルボン酸(オキシ酸)等があげられる。上記モノカルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、アクリル酸、クロトン酸等があげられ、上記オキシカルボン酸(オキシ酸)としては、例えば、グリコール酸、乳酸、ヒドロアクリル酸、α-オキシ酪酸、グリセリン酸、サリチル酸、安息香酸、没食子酸等があげられる。また、上記カルボン酸の金属塩としては、特に限定されるものではないが、好ましくは酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛等があげられる。そして、上記無機酸としては、特に限定されるものではないが、好ましくは硝酸、塩酸等があげられる。また、上記無機酸の金属塩としては、特に限定されるものではないが、好ましくは硝酸マグネシウム、硝酸亜鉛等があげられる。

【0036】上記多面体形状を有する金属水酸化物の具体的な代表例としては、 $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$ [0.01<X<0.5]、 $Mg_{1-x}Zn_x(OH)_2$ [0.01<X<0.5]等があげられる。これら金属水酸化物の市販品の例としては、例えば、タテホ化学工業社製のエコーマグがあげられる。

【0037】そして、上記(C)成分である多面体形状の金属水酸化物の比表面積が2.0~4.0m²/gの範囲であることが好ましい。なお、上記(C)成分の比表面積の測定は、BET吸着法により測定される。

【0038】また、上記多面体形状を有する金属水酸化物(C成分)のアスペクト比は、通常1~8、好ましくは1~7、特に好ましくは1~4である。ここでいうアスペクト比とは、金属水酸化物の長径と短径との比で表したものである。すなわち、アスペクト比が8を超えると、この金属水酸化物を含有する樹脂組成物が溶融したときの粘度低下に対する効果が乏しくなる。そして、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の構成成分として用いられる場合には、一般的に、アスペクト比が1~

4のものが用いられる。

【0039】なお、本発明においては、上記(C)成分である多面体形状の金属水酸化物とともに従来の薄平板形状の金属水酸化物を併用することができる。そして、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物が熔融したときの粘度低下および流動性の効果の発現という点から、用いられる金属水酸化物全体(従来の薄平板形状を含む)中の、多面体形状の金属水酸化物の占める割合を30~100重量%の範囲に設定することが好ましい。すなわち、多面体形状の金属水酸化物の占める割合が30重量%未満では樹脂組成物の粘度低下の効果および流動性の向上効果が乏しくなる。

【0040】上記多面体形状を有する金属水酸化物(C成分)を含む金属水酸化物の含有量は、樹脂組成物全体の1~30重量%、特に3~25重量%の範囲に設定することが好ましい。すなわち、上記金属水酸化物が1重量%未満では、十分な難燃効果を得ることが困難であり、また、30重量%を超えると、流動性が低下し、ワイヤー流れ等の不良を引き起こす傾向がみられるからである。

【0041】上記A~C成分とともに用いられるイオン捕捉剤(D成分)としては、例えば、水酸化ビスマス、協和化学社製のDHT-4Aに代表されるハイドロタルサイト類化合物、五酸化アンチモン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、陰イオンを選択的に捕捉するという観点およびノンアンチモンの観点から、水酸化ビスマス、ハイドロタルサイト類化合物が、特にハイドロタルサイト類化合物が好ましく用いられる。また、上記イオン捕捉剤(D成分)としては、流動性の観点からレーザー式粒度測定機による平均粒径0.1~50 μ mの範囲のものをを用いることが好ましい。

【0042】上記イオン捕捉剤(D成分)の含有割合は、半導体封止用エポキシ樹脂組成物中0.01~10重量%の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくは0.05~2.0重量%である。すなわち、0.01重量%未満のように少な過ぎると、不純物であるイオン物質の捕捉が効果的に行われず、結果、優れた耐湿性が得られ難くなり、逆に10重量%を超え多くなると、成形時のパッケージに汚れが生じる傾向がみられるからである。

【0043】上記A~D成分とともに用いられる赤燐系難燃剤(E成分)は、赤燐単独からなるものを含むが、この赤燐単独のものは酸化され易く、また不安定なために取り扱いに難点がある。このため、赤燐表面を各種有機物、無機物、例えば、金属水酸化物およびフェノール樹脂の少なくとも一方で予め被覆コートしたものが好ましく用いられる。上記被覆材料となる金属水酸化物としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等があげられる。また、フェノール樹脂としては、特

に限定するものではなく従来公知の各種フェノール樹脂があげられる。このように被覆された赤燐系難燃剤における赤燐の含有量は45~95重量%であることが好ましく、特に好ましくは70~95重量%である。すなわち、赤燐の含有量が45重量%未満ではこの赤燐系難燃剤そのものを多量に添加しなければ目的とする難燃性を得ることが困難となり、95重量%を超えるとその被覆効果が低下して、安定性および純度の点で問題が生じる傾向がみられるからである。

【0044】さらに、上記赤燐系難燃剤では、レーザー式粒度測定機による平均粒径が5~70 μ mの範囲のものをを用いることが好ましく、より好ましくは10~45 μ mである。すなわち、上記赤燐系難燃剤の平均粒径が70 μ mを超えて大きくなると、赤燐系難燃剤の分散性が低下する傾向がみられ、5 μ m未満では流動性の低下を引き起こす傾向がみられるからである。

【0045】そして、上記赤燐系難燃剤(E成分)の含有量は、半導体封止用エポキシ樹脂組成物全体の0.01~2.0重量%の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくは0.03~1.5重量%である。すなわち、赤燐系難燃剤(E成分)の含有量が0.01重量%未満のように少な過ぎると、目的とする難燃性を得るためには相対的に前記金属水酸化物(C成分)の添加量が増大して流動性の低下を引き起こす傾向がみられ、また2.0重量%を超え多過ぎると、不純物が多くなり耐湿信頼性の低下を招いたり、また環境汚染が増大する可能性が生じる傾向がみられるからである。

【0046】上記A~E成分とともに、通常、無機質充填剤が用いられる。この無機質充填剤としては、破砕状、摩砕状、球状等特に限定するものではなく従来公知の各種充填剤があげられる。例えば、石英ガラス粉末、タルク、熔融シリカ粉末および結晶性シリカ粉末等のシリカ粉末、アルミナ、窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素等があげられる。好ましくは流動性という観点から熔融シリカ粉末、とりわけ球状熔融シリカ粉末が用いられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。そして、上記無機質充填剤としては、レーザー式粒度測定機による平均粒径が10~70 μ mの範囲であることが好ましく、より好ましくは10~50 μ mである。すなわち、無機質充填剤の平均粒径が上記範囲内であると、樹脂組成物の良好な流動性が得られる。

【0047】上記無機質充填剤の含有量は、半導体封止用エポキシ樹脂組成物全体の60~95重量%となるよう設定することが好ましい。

【0048】なお、本発明に係る半導体封止用エポキシ樹脂組成物には、上記A~E成分および無機質充填剤以外に、硬化促進剤、顔料、離型剤、表面処理剤、可撓性付与剤、接着付与剤等を必要に応じて適宜に添加することができる。

【0049】上記硬化促進剤としては、特に限定するも

のではなくエポキシ基と水酸基の反応を促進するものであればよく、例えば、1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 等のジアザビシクロアルケン系化合物、トリエチレンジアミン等の三級アミン類、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン等のリン系化合物等があげられる。これら化合物は単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0050】上記顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン等があげられる。また、上記離型剤としては、カルナバワックス、ポリエチレンワックス、パラフィンや脂肪酸エステル、脂肪酸塩等があげられる。

【0051】さらに、上記表面処理剤としては、シランカップリング剤【例えば、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン等】等のカップリング剤があげられる。また、上記可撓性付与剤としては、各種シリコン化合物やブタジエン-アクリロニトリルゴム等があげられる。

【0052】また、本発明に係る半導体封止用エポキシ樹脂組成物では、上記各成分に加えてさらに有機系難燃剤を併用してもよい。上記有機系難燃剤を用いることにより、上記多面体形状を有する金属水酸化物 (C成分) を含有する金属水酸化物および赤燐系難燃剤の使用量を低減させることができる。上記有機系難燃剤としては、含窒素有機化合物、含リン有機化合物、ホスファゼン系化合物等があげられるが、特に含窒素有機化合物が好ましく用いられる。

【0053】上記含窒素有機化合物としては、例えば、メラミン誘導体、シアヌレート誘導体、イソシアヌレート誘導体等の複素環骨格を有する化合物があげられる。これら有機系難燃剤は単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0054】上記有機系難燃剤は、前記金属水酸化物 (C成分) および赤燐系難燃剤 (E成分) と予め機械的に混合した後配合してもよいし、有機系難燃剤を溶剤に溶解してこれに前記金属水酸化物 (C成分) および赤燐系難燃剤 (E成分) を添加して脱溶剤し表面処理したものをを用いてもよい。

【0055】そして、上記有機系難燃剤の含有量は、前記金属水酸化物量 (多面体形状の金属水酸化物と場合により使用される従来の薄平板形状の金属水酸化物の合計量) と赤燐系難燃剤 (E成分) の合計量の0.5~20重量%の範囲に設定することが好ましい。特に好ましくは1.0~16重量%である。

【0056】そして、本発明に係る半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、前記A~E成分を含む各成分の好適な組み合わせは、つぎのとおりである。すなわち、エポキシ樹脂 (A成分) のなかでも、流動性が良好であるという点からビフェニル系エポキシ樹脂が好ましく、またフェノール樹脂 (B成分) としては、その流動性という観点からフェノールアララルキル樹脂が好ましい。そ

して、イオン捕捉剤 (D成分) として水酸化ビスマス、ハイドロタルサイト類化合物が好ましく、赤燐系難燃剤 (E成分) として赤燐表面を金属水酸化物およびフェノール樹脂で被覆コートしたものを用いることが好ましく、さらに無機質充填剤としては、熔融シリカ粉末を用いることが好ましい。さらに、これら各成分に加えて、上記のような金属水酸化物を用いた場合、離型性が低下する傾向がみられることから、ワックス類を用いることが好ましい。

【0057】本発明に係る半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、例えばつぎのようにして製造することができる。すなわち、エポキシ樹脂 (A成分)、フェノール樹脂 (B成分)、特定の多面体形状の金属水酸化物 (C成分)、イオン捕捉剤 (D成分)、赤燐系難燃剤 (E成分) および無機質充填剤ならびに必要なに応じて他の添加剤を所定の割合で配合しミキサー等で充分に混合する。つぎに、この混合物をミキシングロール機やニーダー等の混練機を用いて加熱状態で熔融混練し、これを室温に冷却する。そして、公知の手段によって粉碎し、必要に応じて打錠するという一連の工程によって目的とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物を製造することができる。

【0058】あるいは、上記半導体封止用エポキシ樹脂組成物の混合物を混練機に導入して熔融状態で混練した後、これを略円柱状の顆粒体やペレット状に連続的に成形するという一連の工程によっても半導体封止用エポキシ樹脂組成物を製造することができる。

【0059】さらに、上記半導体封止用エポキシ樹脂組成物の混合物をペレット上に受け入れし、これを冷却後、プレス圧延、ロール圧延、あるいは溶媒を混合したものを塗工してシート化する等の方法によりシート状の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を製造することができる。

【0060】このようにして得られる半導体封止用エポキシ樹脂組成物 (粉末状、タブレット状、顆粒状等) を用いての半導体素子の封止方法は、特に限定するものではなく、通常のトランスファー成形等の公知の成形方法によって行うことができる。

【0061】また、上記シート状の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて、例えば、つぎのようにしてフリップチップ実装による半導体装置を製造することができる。すなわち、上記シート状半導体封止用エポキシ樹脂組成物を、接合用バンパを備えた半導体素子の電極面側に、あるいは、回路基板のバンパ接合部側に配置し、上記半導体素子と回路基板とをバンパ接合するとともに両者を樹脂封止による接着封止を行うことによりフリップチップ実装して半導体装置を製造することができる。

【0062】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0063】まず、下記に示す各材料を準備した。

13

【0064】〔エポキシ樹脂A1〕

4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル

【0065】〔エポキシ樹脂A2〕

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量198、軟化点75℃)

【0066】〔フェノール樹脂B1〕

前記式(4)で表されるフェノールアララルキル樹脂(水酸基当量174、軟化点70℃)

【0067】〔フェノール樹脂B2〕

フェノールノボラック樹脂(水酸基当量105、軟化点80℃)

【0068】〔金属水酸化物〕

多面体形状の金属水酸化物

組成式: $Mg_{0.8}Zn_{0.2}(OH)_2$ 平均粒径: $1.7\mu m$ 粒度分布: 粒径 $1.3\mu m$ 未満14重量%、粒径 $1.3\mu m$ 以上 $2.0\mu m$ 未満61重量%、粒径 $2.0\mu m$ 以上25重量%

【0069】〔赤燐系難燃剤〕水酸化マグネシウムおよびフェノール樹脂で赤燐粉末表面が被覆されたもの(赤*)

14

*燐含有率93重量%、平均粒径 $30\mu m$:ノーバエクスル、燐化学工業社製)

【0070】〔イオン捕捉剤〕

ハイドロタルサイト類化合物: $Mg_{4.3}Al_2(OH)_{12.6}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ (平均粒径 $2\mu m$) (DHT-4A、協和化学社製)

【0071】〔離型剤〕

ポリエチレン系ワックス

【0072】〔硬化促進剤〕

トリフェニルホスフィン

【0073】〔無機質充填剤〕

溶融シリカ粉末(球形、平均粒径 $25\mu m$ 、比表面積 $1.4m^2/g$)

【0074】

【実施例1~8、比較例1~6】について、下記の表1~表2に示す各成分を同表に示す割合で配合し、ミキシングロール機(温度 $100^\circ C$)で3分間熔融混練を行い、冷却固化した後粉砕して目的とする粉末状エポキシ樹脂組成物を得た。

【0075】

【表1】

(重量部)

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
エポキシ樹脂	A1	0	100	100	130	130	130	100	100
	A2	60	0	0	0	0	0	0	0
フェノール樹脂	B1	0	54	54	70	70	70	54	54
	B2	54	0	0	0	0	0	0	0
金属水酸化物		10	30	30	50	50	101	30	30
赤燐系難燃剤		1	5	5	8	8	8	5	5
イオン捕捉剤		3	3	5	4	7	4	0.5	20.2
カーボンブラック		3	3	3	3	3	3	3	3
離型剤		2	3	3	4	4	4	3	3
硬化促進剤		3	2	2	3	3	3	2	2
無機質充填剤		885	805	805	734	732	685	807	790
イオン捕捉剤の含有量(重量%)		0.29	0.30	0.50	0.40	0.69	0.40	0.05	2.0

【0076】

【表2】

(重量部)

		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6
エポキシ樹脂	A 1	0	0	100	100	130	100
	A 2	60	60	0	0	0	0
フェノール樹脂	B 1	0	0	54	54	70	54
	B 2	54	54	0	0	0	0
金属水酸化物		10	0	30	0	50	30
赤磷系難燃剤		1	2	5	8	8	5
イオン捕捉剤		0	0	0	0	0	30
カーボンブラック		3	3	3	3	3	3
離型剤		2	2	3	3	4	4
硬化促進剤		3	3	2	2	3	2
無機質充填剤		888	910	810	855	740	777
イオン捕捉剤の含有量 (重量%)		0	0	0	0	0	3.0

【0077】このようにして得られた実施例および比較例のエポキシ樹脂組成物について流動性の評価（フローテスター粘度、ゲルタイム）を行った。さらに、上記エポキシ樹脂組成物硬化体を粉末状に粉碎し、目開き150 μ mの網を通過したもの5gを、外側が金属（SUS）で内側がテフロン（登録商標）の容器に50mlのイオン交換水とともに投入し、160℃×20時間にて抽出を行った。その抽出水について不純物量（Na⁺、Cl⁻、HPO₃²⁻、PO₄³⁻）をイオンクロマトグラフィにて測定した。とともに、上記抽出水についてEC（電気伝導度）を電気伝導度計（ELECTRICAL CONDUCTIVITY）にて測定した。併せてpHメーターでpH値も測定した。また、上記エポキシ樹脂組成物を用いたパッケージ成形でのパッケージ表面の汚れを確認し評価した。

【0078】また、上記各エポキシ樹脂組成物を用いて、タブレット化し、成形条件175℃×6.867MPa×120秒間で難燃性用試験片を成形した。一方、TOWA自動成形機でLQFP-114（大きさ：20mm×20mm×厚み1.4mm）のパッケージを成形した。これら難燃性用試験片およびパッケージを用いて、難燃性および耐湿信頼性を測定評価した。これらの結果を後記の表3～表4に併せて示す。

【0079】【フローテスター粘度】上記各エポキシ樹脂組成物を2g精秤し、タブレット状に成形した。そして、これを高化式フローテスターのポット内に入れ、10kgの荷重をかけて測定した。そして、175℃下で溶融したエポキシ樹脂組成物がダイスの穴（直径1.0mm×10mm）を通過して押し出されるときピストンの移動速度からサンプルの溶融粘度を求めた。

【0080】【ゲルタイム】規定温度（175℃）の熱平板上に試料（200～500mg）を載せ、攪拌しな

20 がら熱平板上に薄く引き伸ばし、試料が熱平板上に溶融した時点から硬化するまでの時間を読み取りゲル化時間（ゲルタイム）とした。

【0081】【難燃性】UL94 V-0規格の方法に従って難燃性を評価した。なお、合格とは94-V0合格を意味する。

【0082】【耐湿信頼性】このようにして作製した半導体装置を用いて、プレッシャーコッカーバイアス試験（PCBTテスト）を行った（条件：130℃/85%RH、30Vバイアス）。そして、評価に用いた半導体装置の50%が不良モードとなった時間を測定した。なお、不良モードはリーク不良およびオープン不良を測定した。

【0083】【硬化物中の不純物量】

（不純物の抽出）硬化物を振動ミルにて粉末状に粉碎して目開き150 μ mの網を通して微粉末を得た。この微粉末5gとイオン交換水50mlを抽出容器〔外側が金属（SUS）で内側がテフロン（登録商標）の容器〕に投入して密閉した。これを160℃の乾燥機内に20時間放置し、その後常温に戻した後抽出液を得た。

【0084】（不純物量）分析にはイオンクロマトグラフィを用い、予め測定する不純物イオンについて標準試料を用い検量線を作成した。そして、同じイオンクロマトグラフィにて所定のイオンを定量した。

【0085】【硬化物のEC値、pH値】上記硬化物中の不純物量測定用の抽出液を用い、pHメーターでpH値を、また電気伝導度計でEC（電気伝導度）を測定した。

【0086】【パッケージ表面汚れ】上記エポキシ樹脂組成物を用い自動成形機（マルチブランジャーステム）により、QFP-80pin（80ピン四方向フラ

ットパッケージ：14mm×20mm×厚み2.7m

* 値した。

m) を175℃×60秒にて連続300ショット成形し

【0087】

た後のパッケージ表面の汚れの有無を目視にて確認し評*

【表3】

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
流動性	175℃フローテスト値 (Pa·s)	11.1	12.1	12.3	22.2	21.8	28.8	11.6	14.1
	175℃ゲルタイム (sec)	22	24	24	22	22	21	24	25
不純物特性	EC (μS/cm)	86	210	221	247	279	209	220	209
	pH	6.1	6.1	6.4	6.3	6.5	6.8	6.0	6.9
	Na ⁺ (ppm)	4.7	4.6	3.6	6.3	5.2	4.4	4.2	4.1
	Cl ⁻ (ppm)	7.6	19.9	16.6	31.3	33.1	27.7	21.1	12.1
	HPO ₄ ²⁻ (ppm)	149	511	303	743	887	631	559	401
	PO ₄ ³⁻ (ppm)	85.9	343	177	556	623	477	388	328
耐湿信頼性 (PCBT) 50%不良到達時間 (時間)		800	500	550	380	440	460	420	600
難燃性 (UL 94V-0)		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
パッケージ表面の汚れの有無		無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し

【0088】

【表4】

		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6
流動性	175℃フローテスト値 (Pa·s)	10.7	10.5	12.1	11.9	21.9	29.6
	175℃ゲルタイム (sec)	22	21	23	22	21	25
不純物特性	EC (μS/cm)	102	134	266	340	287	201
	pH	5.6	5.1	5.8	5.0	5.4	7.0
	Na ⁺ (ppm)	5.7	4.8	5.5	5.9	5.6	4.0
	Cl ⁻ (ppm)	9.9	8.9	17.9	23.3	35.2	10.5
	HPO ₄ ²⁻ (ppm)	179	266	899	1556	1224	369
	PO ₄ ³⁻ (ppm)	112	149	512	812	767	310
耐湿信頼性 (PCBT) 50%不良到達時間 (時間)		300	200	200	120	120	380
難燃性 (UL 94V-0)		合格	合格	合格	合格	合格	合格
パッケージ表面の汚れの有無		無し	無し	無し	無し	無し	有り

【0089】上記表3および表4の結果から、実施例品は優れた難燃性を示し、さらに、不純物である各種イオンの含有量が少なく耐湿性においても良好な結果が得られた。また、流動性に関しても、フローテスト粘度お

よびゲルタイムの両値から良好であることがわかる。これに対して、比較例品は、難燃剤が配合されていることから難燃性に関しては問題がなかったが、耐湿性に劣っていることがわかる。

【0090】さらに、前記実施例1における、エポキシ樹脂成分を、前記式(2)中のR1~R4が全て水素となるビフェニル型エポキシ樹脂と、前記式(2)中のR1~R4が全てメチル基となるビフェニル型エポキシ樹脂を重量比率で1:1となるように配合した混合系のエポキシ樹脂に代えた。それ以外は実施例1と同様の配合割合に設定してエポキシ樹脂組成物を作製した。このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記と同様の測定・評価を行った結果、上記実施例と略同様の良好な結果が得られた。

【0091】

【発明の効果】以上のように、本発明は、前記一般式(1)で表される多面体形状の金属水酸化物(C成分)と、イオン捕捉剤(D成分)と、赤燐系難燃剤(E成分)を含有する半導体封止用エポキシ樹脂組成物である。このように、上記多面体形状の金属水酸化物(C成分)を用いるため、優れた難燃性および流動性を備えるとともに、イオン捕捉剤(D成分)を含有するため樹脂組成物中の不純物が捕捉され、結果、耐湿信頼性にも優れたものが得られる。さらに、赤燐系難燃剤を用いるため、目的とする難燃性を得るために上記金属水酸化物(C成分)の添加量を少なくすることが可能となり一層良好な流動性を得ることが可能となる。したがって、この半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子

を封止することにより、耐湿信頼性に優れた高信頼性の半導体装置を得ることができる。

【0092】そして、上記イオン捕捉剤(D成分)の含有量を特定の割合に設定することにより、イオン物質の捕捉が効果的に行われて優れた耐湿性が得られ、また成形時のパッケージに汚れ等も生じ難く好ましいものである。

【0093】さらに、上記イオン捕捉剤(D成分)としてハイドロタルサイト類化合物を用いることにより、不純物のなかでも陰イオンを選択的かつ効果的に捕捉し、しかもノンアンチモン系であることから好ましいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いられる多面体形状の金属水酸化物の結晶形状の一例を示す走査型電子顕微鏡写真(倍率50000倍)である。

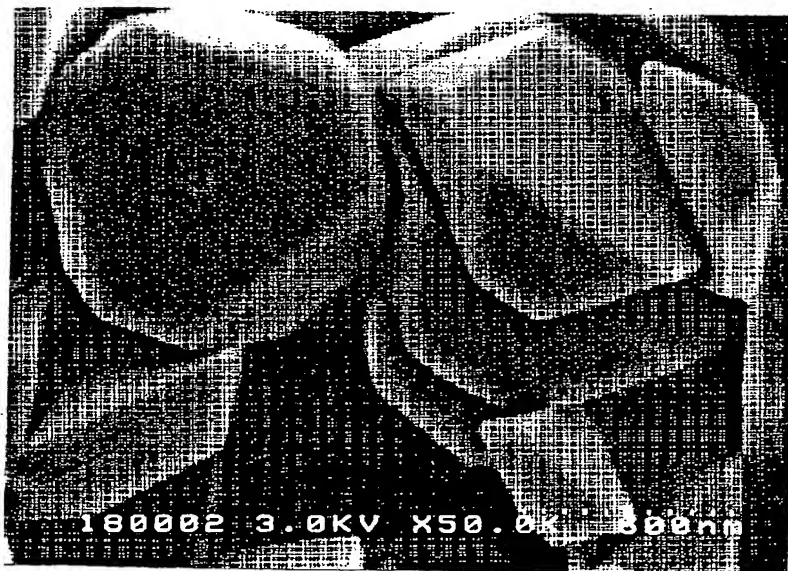
【図2】従来の金属水酸化物の結晶形状の一つである六角板状形状を示す斜視図である。

【図3】従来の金属水酸化物の外形を示す説明図であり、(a)は平面図、(b)は側面図である。

【図4】本発明の金属水酸化物の外形の一例を示す説明図であり、(a)は平面図、(b)は側面図である。

【図5】本発明の金属水酸化物の外形の他の例を示す説明図であり、(a)は平面図、(b)は側面図である。

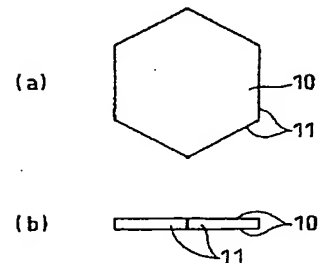
【図1】



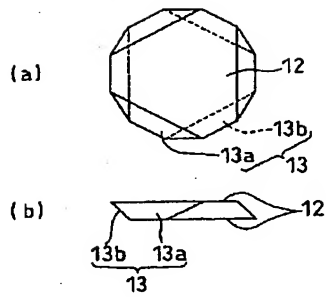
【図2】



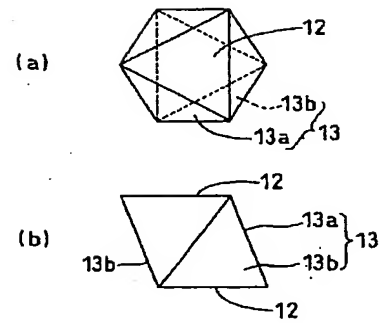
【図3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01L 23/29

23/31

識別記号

F I

H01L 23/30

テマコード (参考)

R

(72) 発明者 畑 昌宏

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
電工株式会社内

F ターム (参考) 4J002 CC03X CC05X CC06X CC27X

CD00W CD05W CD06W DA058

DE046 DE096 DE106 DE116

DE136 DE287 FA116 FD010

FD090 FD14X FD150 FD207

GJ02

4J036 AD07 AD08 AF06 AF08 FA03

FA04 FB07 JA07

4M109 AA01 BA01 CA03 CA21 EA02

EB03 EB04 EB06 EB07 EB08

EB09 EB12 EB18 EC01 EC20